

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—5992

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 21 C 9/10  
3/22

識別記号

庁内整理番号  
7921—4L  
7921—4L

④ 公開 昭和57年(1982)1月12日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 高収率パルプの過酸化物漂白法

菱瓦斯化学株式会社本社研究所  
内

① 特 願 昭55—75232

⑦ 発 明 者 腰塚哲夫

② 出 願 昭55(1980)6月4日

東京都葛飾区新宿6—1—1三  
菱瓦斯化学株式会社本社研究所  
内

⑧ 発 明 者 四ツ谷実

東京都葛飾区新宿6—1—1三  
菱瓦斯化学株式会社本社研究所  
内

⑨ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5  
番2号

⑧ 発 明 者 田中功

東京都葛飾区新宿6—1—1三

明 細 書

1. 発明の名称

高収率パルプの過酸化物漂白法

2. 特許請求の範囲

高収率パルプの漂白において、ハイドロサル  
ファイトに対し、5～40重量部のキレート剤  
存在下にてハイドロサルファイト漂白し、次い  
で過酸化物漂白する事を特徴とする高収率パ  
ルプ漂白法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ハイドロサルファイト(以後HS  
と略す)及び過酸化物により高収率パルプを漂  
白する方法に関する。更に詳しくは未晒高収率  
パルプをキレート剤存在下にてHS漂白し、次  
いで過酸化物漂白する事により経済的に高白度  
の晒高収率パルプを製造する方法に関する。

RGP(リフアイナーグラウンドパルプ)、  
TMP(サーモメカニカルパルプ)、GP(グ  
ラウンドウッドパルプ)、CGP(ケミグラウ

ンドパルプ)等の高収率パルプの漂白には過酸  
化物、特にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>や、HS等のリグニン保存漂  
白剤が一般に使用されている。過酸化物漂白の  
場合、パルプ又は白水中に含まれる重金属の触  
媒作用により過酸化物は、分解し易い欠点があ  
り、過酸化物分解防止上、珪酸ソーダ、無機又  
は有機キレート剤等の過酸化物安定化剤が必ず  
併用される。白水循環が高度に進められている。  
現在では白水の重金属汚染も高く、過酸化物の  
効率的安定化はパルプ過酸化物漂白の大きな課  
題となつている。

又、高い白度の高収率パルプが要望される場  
合、過酸化物又はHS単独での漂白には白度限  
界、所謂白度レベルオフがあり、経済的にも有  
利とは言えなくなる。その解決策の一法として  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>→HSの2段漂白法は公知であり、現在実  
用化されている。しかし図1の如く、HS自体  
の白度レベルオフはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>よりも低い白度レベ  
ルで生じ、それ故あるレベル以上の白度におい  
てはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>→HS2段法はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>1段法よりも経

済的には不利となる。その上HS漂白は晒パルプの経時的、熱的白度低下即ちパルプ褪色度が大きいと言う欠点を有している。従つてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HS 2段法は褪色後白度で比較するとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1段漂白法と経済的には優劣つけ難く、実用は非常に少ないのが実状であつた。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>→HSと逆の漂白プロセスであるHS→H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2段漂白法についてはP. Joice D. M. Mackie(1979 International Mechanical Pulping Conference P127)の代表的な見解がある。即ち「HS→H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2段漂白法においては、HSで還元漂白された物質の一部が次のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によつて再酸化され、HS漂白による白色度上昇効果は相殺される」としている。このようにHS→H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2段法は化学的にメリットがないとするのがこの2段法への一般的評価であつた。

一方、高収率パルプ漂白廃水の処理及び用水の節減は現在のパルプ工業にとつて最大の懸案となつており、それらの解決法として漂白シス

テムのクローズド化が急務となつている。しかし現在の高収率パルプ過酸化物質漂白には安定剤として大量の珪酸ソーダが使用されており、従来の漂白システムをクローズド化しようとすれば、廃水の循環系や廃水濃縮燃焼炉系統にスケールが生成するという重大な障害がある。従つて高収率パルプの過酸化物質漂白システムをクローズド化するためには珪酸ソーダを使用しない漂白法、所謂ノンシリケート漂白法が必須であつて、種々の漂白法が活発に研究されている。例えば特開昭52-63402Mg<sup>++</sup>による過酸化物質安定化法、特開昭52-103386はα-ヒドロキシアクリル酸重合体を用いる過酸化物質安定化法を提唱している。しかし過酸化物質安定性、晒白度の点で現行の珪酸ソーダ法に代替し得るノンシリケート漂白法は未だ実現されていない。

本発明者等は以上のような高収率パルプの漂白における実状に鑑み鋭意研究した結果、本発明法を完成するに至つた。即ち高収率パルプを、

HSに対し5～40重量%の無機又は有機キレート剤存在下にてHS漂白し、脱水又は脱水洗浄後、過酸化物質漂白すれば、従来のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>→HS 2段漂白法に較べ更に高い白度が得られる上に、過酸化物質漂白において、珪酸ソーダを使用しなくても従来の珪酸ソーダ法と同等の晒白度が得られる事実を見出した。高収率パルプの漂白は、通常、木材チップを亜硫酸クツキング後又は未処理のままリファイナーにてリファインング、パルプ精選、シツクナーにて脱水後実施される。本発明において用いられるHSは主としてナトリウムハイドロサルファイト(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)又はジナトリウムハイドロサルファイト(ZnS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)であり、HS漂白はシツクナーにてパルプ濃度3～10%に脱水後、漂白チエスト又は漂白タワーにて行なう。併用するキレート剤とは無機キレート剤としては例えばトリポリリン酸ソーダ(STPP)等の縮合リン酸塩；有機キレート剤としては例えばDTPA、EDTA、NTA等のアミノポリカルボン酸又はそのアルカリ金属塩；

EDTMP(エチレンジアミンテトラキスメチレンホスホニクアシッド)等のアミノアルキリン酸又はそれらのアルカリ金属塩；エチレンジアミン、トリエタノールアミン等のアミン；ソルビトール、CMC等の糖類；酒石酸；シュウ酸等のポリカルボン酸又はそれらのアルカリ金属塩等、かつこれらキレート剤の混合物が使用可能である。キレート剤の量はパルプ及び白水中の重金属含有量によつて左右されるが、通常はHSの5～40重量%、好ましくは7～20重量%である。キレート剤は漂白に先立つてHSに配合しておいても良いし、HS漂白時HSと同時に、又はHS漂白前のパルプに添加する事も出来る。HS漂白のHS添加量、パルプ濃度、漂白温度、漂白時間は通常のHS漂白条件と同様であつて、例えばHS添加量は対乾パルプ0.2～3.0%、パルプ濃度3～10%、漂白温度室温～80℃、漂白時間30分～2時間、漂白PH4～7などの諸条件が通常採用される。HS漂白後は通常シツクナーにてパルプ

濃度 8 ~ 1.5 % に脱水しつつ若干量の清水で洗浄する。

次いで該 HS 漂白パルプを過酸化漂白する。過酸化物は  $H_2O_2$ 、 $Na_2O_2$ 、過炭酸ソーダ、過ホウ酸ソーダ、有機過酸を含むものであり、一般的には  $H_2O_2$  が使用され、添加量は対乾パルプ 0.5 ~ 6 % である。 $H_2O_2$  漂白の場合、通常漂白活性化剤として NaOH 等のアルカリを 0.2 ~ 4 %、 $H_2O_2$  安定化剤として珪酸ソーダを 1 ~ 8 % 添加する。但しノンシリケート  $H_2O_2$  漂白の場合、珪酸ソーダの代わりに他の  $H_2O_2$  安定化剤を添加する。通常  $H_2O_2$  漂白のパルプ濃度は 5 ~ 20 %、漂白温度は 40 ~ 90 °C、漂白時間は 30 分 ~ 4 時間である。

本発明によれば HS の強力な重金属還元とキレート剤の重金属封鎖の相乗作用によりパルプ及び白水中の重金属溶解除去作用が高められる。従つて  $H_2O_2$  漂白における単なるキレート剤添加やキレート剤前処理に比べ、 $H_2O_2$  安定性が格段に向上する。その上 HS には本来のパルプ

還元漂白作用があり、 $H_2O_2$  漂白と組み合わせれば上記の  $H_2O_2$  安定化効果と相俟つて従来の  $H_2O_2$  1 段法又は  $H_2O_2 \rightarrow HS$  2 段法に較べて同一漂白コストで高い白度の晒パルプが得られる。又、従来の  $H_2O_2 \rightarrow HS$  2 段法はパルプ褪色度が大きい欠点を有していたが本発明では酸化漂白で終了するため、パルプ褪色度が大幅に改善できる。

本発明のもう 1 つの大きな特長は本発明によりパルプノンシリケート漂白が可能になる事である。本発明によれば  $H_2O_2$  漂白の段階では  $H_2O_2$  安定化の必要性は小さく、珪酸ソーダを使用しなくても、従来の珪酸ソーダ法と同等の晒白度を得る事ができる。その結果、高収率パルプ漂白工程廃水をリサイクル、クローズド化し、廃水処理コスト、用水原単位を減少できる。

以上のように本発明は、重金属汚染度が高く  $H_2O_2$  安定性の悪いパルプの  $H_2O_2$  漂白や、パルプのノンシリケート  $H_2O_2$  漂白への実用的解決手段を提供するものである。

次に本発明を実施例によつて説明するが、本発明は以下の実施例によつて何ら制限されるものではない。実施例において白度は JIS P8123 (ハンター白色度) に従つて測定した。

#### 実施例 1

エゾ・トドマツ未晒 TMP (白度 49.4) の絶乾 20 g をポリエチ袋に入れ、TMP 工場白水中でパルプ濃度 4 % に調整した。ナトリウムヒドロサルファイト (純分 85 %、以下 NaHS と略する) を対絶乾パルプ 1.0 重量% 添加し、その NaHS に対し 2.0 重量% のトリポリリン酸ソーダ (STPP) を添加した。空気を抜き出し密封後 50 °C で 1 時間漂白した。NaHS 漂白後パルプ濃度約 1.5 % に脱水し、水道水 100 ml で置換洗浄した。パルプ濃度 1.2 % に脱水後、該パルプを  $H_2O_2$  漂白した。即ち NaHS 漂白パルプをポリエチ袋に入れ、対絶乾パルプ 4.0 重量% の  $H_2O_2$ 、1.9 重量% の NaOH、5 重量% の 3 号珪酸ソーダ、パルプ濃度 1.0 %

になる量の水道水を加え、70 °C で 3 時間漂白した。得られた晒パルプを PH 5 に  $SO_2$  中和し常法に従つて 2 枚のシートに抄紙、風乾後、白度及び 105 °C - 1 時間の褪色後白度を測定した。結果を比較例と共に表 1 に示す。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様にして未晒 TMP 絶乾 20 g を NaHS 1.0 重量% で漂白した。但しこの場合、STPP の代わりに NTA・3Na を NaHS に対し 2.0 重量% 添加した。以下の操作は実施例 1 と全く同様である。得られた結果を表 1 に示す。

#### 比較例 1

従来の  $H_2O_2 \rightarrow NaHS$  2 段漂白法に従つて前記未晒 TMP を漂白した。未晒 TMP 絶乾 20 g をポリエチ袋に入れ、絶乾パルプに対し、4.0 重量% の  $H_2O_2$ 、1.9 重量% の NaOH、5.0 重量% の 3 号珪酸ソーダ、パルプ濃度 1.0 % になる量の水道水を添加し、70 °C で 3 時間漂

白した。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>漂白終了後工場白水でパルプ濃度4%に稀釈し、S O<sub>2</sub>でPH5に中和すると共に残存H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を消去した。絶乾パルプに対し1.0重量%のNaHS及びNaHSに対し10重量%のSTPPを添加し、50℃で1時間漂白した。得られた結果を表1に示す。

## 比較例 2

STPPを添加しない以外は実施例1と同様にした。得られた結果を表1に示す。

## 実施例 3

ブナ、カバ等広葉樹C-CGP(未晒白度32.9)の絶乾20gをポリエチ袋に入れ水道水でパルプ濃度4%に調整した。NaHSを対絶乾パルプ1.0重量%及びNaHSに対し20重量%のSTPPをパルプに添加した。空気を抜き出し密封後50℃で1時間漂白した。NaHS漂白後パルプ濃度約15%に脱水し水道水100mlで置換洗浄した。パルプ濃度12%に脱水

後、該パルプをH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>漂白した。即ちNaHS漂白パルプをポリエチ袋に入れ、対絶乾パルプ4.0重量%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、1.4重量%のNaOH、0.2重量%のDTPA5Na及びパルプ濃度10%になる量の水道水を加え70℃で3時間漂白した。結果を比較例と共に表2に示す。従来の珪酸ソーダ法よりも約4ポイント高い白度が得られた。

## 比較例 3

実施例3と同じ未晒C-CGPの絶乾20gをポリエチ袋に入れ、対絶乾パルプ4.0重量%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、1.4重量%のNaOH、8.0重量%の3号珪酸ソーダ及びパルプ濃度10%になる量の水道水を加え70℃で3時間漂白した。得られた結果を表2に示す。

表1 T M P の漂白

	漂白薬品 (対絶乾パルプ%)		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 消費率 (%)	晒白度	105℃-1hr 褐色度白度
	1 段 目	2 段 目			
実施例1	NaHS 1.0 STPP 0.2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4.0、NaOH 1.9 ケイソウ 5.0	65.9	69.3	68.0
実施例2	NaHS 1.0 NTA・3Na 0.2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4.0、NaOH 1.9 ケイソウ 5.0	62.1	69.7	68.3
比較例1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4.0、NaOH 1.9 ケイソウ 5.0	NaHS 1.0 STPP 0.1	85.6	66.5	63.8
比較例2	NaHS 1.0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4.0、NaOH 1.9 ケイソウ 5.0	78.4	66.1	64.9

■ 未晒TMP白度 = 49.4

表2 C-CGPの漂白

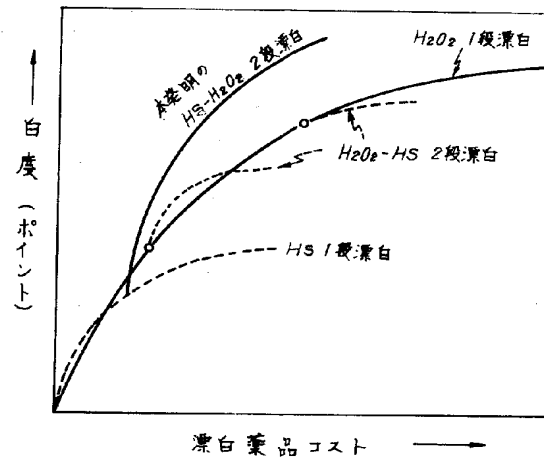
	漂白薬品 (対絶乾パルプ%)		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 消費率 (%)	晒白度	105℃-1hr 褐色度白度
	1 段 目	2 段 目			
実施例3	NaHS 1.0 STPP 0.2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4.0、NaOH 1.4 DTPA 0.2	78.2	67.6	66.5
比較例3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4.0、NaOH 1.4 ケイソウ 8.0		86.9	63.5	62.4

■ 未晒C-CGP白度 = 32.9

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はHS漂白、 $H_2O_2$ 漂白、 $H_2O_2$ -HS  
2段漂白及び本発明のHS- $H_2O_2$  2段漂白の  
白度と漂白薬品コストとの関係を図示したも  
のである。

第1図



特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社  
代表者 相川 泰吉